УДК [illegible]

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Н.В. Ушева, А.И. Левашова, О.Е. Мойзес, И.М. Федяева, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет
E-mail: kravtsov@tpu.ru

С помощью математической модели, разработанной на кафедре ХТТ ТПУ, исследовано влияние технологических параметров на основе экспериментальных данных, в том числе и опубликованных в литературе. Проведены исследования ее применимости для описания технологических процессов.

Получение углеводородов топливного назначения и олефинов из синтез-газа по Фишеру-Тропшу в последнее время вновь привлекает внимание многих исследователей, химических компаний. Данный процесс даёт возможность на основе простейших газов (CO и H_2) получать множество продуктов: углеводороды – от метана до твёрдых высокоплавких парафинов; спирты – от метанола до эйкозанола и выше; карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны, потребность в которых исчисляется сотнями тыс. и млн т в год [1, 2].

Целью данной работы являлось выяснение перспектив развития и целесообразности промышленного синтеза ФТ и исследование влияния технологических параметров на процесс с помощью математической модели. На основе опубликованных в литературе экспериментальных данных были проведены исследования её применимости для описания процессов, проводимых в технологических режимах, отличающихся температурой, давлением, объёмной скоростью и составом синтез-газа.

Для осуществления ФТ-синтеза в промышленном и полупромышленном масштабе разработано большое число конструкций аппаратов: с неподвижным и псевдоожиженным слоем катализатора, а также барботажных колонн с суспендированным катализатором [3–5].

Несмотря на сравнительную сложность конструкции, аппараты с неподвижным слоем катализатора наиболее приспособлены для проведения таких сильно экзотермических реакций, как синтез из CO и H_2, и позволяют достаточно надёжно управлять процессом. В связи с этим математическая модель, разработанная на кафедре ХТТ, основана на модели квазигомогенного политропического трубчатого реактора идеального вытеснения с неподвижным слоем катализатора в стационарном режиме. Катализатор СА-1М, на котором были получены экспериментальные данные синтеза, также был приготовлен на кафедре ХТТ обработкой промышленного плавленого железного катализатора в потоке низкотемпературной плазмы. Для данного катализатора характерно селективное образование более лёгких жидких парафиновых углеводородов для фракции 165...310 °С (C_9–C_{15}) до 70 %.

На математической модели были проведены исследования по влиянию состава сырья, температуры, объёмной скорости и диаметра контактной трубки на показатели процесса. Расчёты, проведённые на модели, показали, что она адекватно описывает реальный процесс (табл. 1), позволяет подобрать оптимальные режимы работы промышленных установок и оперативно отслеживать поведение процесса при изменениях технологических параметров.

Таблица 1. *Сопоставление расчётных и экспериментальных данных синтеза из CO и H_2, катализатор СА-1М (T=513 K; P=0,9 МПа; о.с.=150 ч$^{-1}$; CO:H_2=1:2,2)*

Углеводороды	Содержание углеводородов, % мол.	
	эксперимент	расчёт
C_1	34,0	33,5
C_2	5,30	5,22
C_3	11,5	11,5
C_4	8,20	8,22
C_5	3,80	3,67
C_6	3,00	2,85
C_7	4,00	4,22
C_8	2,00	2,20
C_9	1,50	1,71
C_{10}	0,50	0,56
C_{11}	0,40	0,46
C_{12}(C_{12}–C_{18})	9,80	9,96
C_{13}(C_{19}–C_{35})	10,7	10,8
C_{14}(вышеC_{35})	5,10	5,13

Для выяснения влияния состава сырья на выход и распределение углеводородов были проведены исследования на математической модели смеси H_2:CO различного состава в интервале 0,8:1...2,2:1 (T=513 K; P=0,9 МПа; о.с.=150 ч$^{-1}$).

Результаты расчётов согласуются с результатами экспериментов и приведены в табл. 2, из данных которой видно, что максимальный выход углеводородов наблюдается при соотношении H_2:CO = =1,35:1, поэтому дальнейшие исследования были проведены при данном составе синтез-газа.

Таблица 2. *Влияние состава сырья H_2:CO на степень превращения и выход продуктов синтеза (T=513 K; P=0,9 МПа; о.с.=150 ч$^{-1}$)*

Соотношение H_2:CO	Степень превращения X, % мол.	Выход углеводородов, % мол.				
		сумма	метан	парафины	олефины	кислородсодержащие
0,8:1	71,481	6,88	2,16	2,01	2,28	0,44
1:1	80,219	7,84	2,46	2,33	2,56	0,50
1,2:1	86,660	8,35	2,62	2,53	2,67	0,53
1,35:1	90,220	8,44	2,65	2,60	2,66	0,54
1,5:1	92,889	8,33	2,61	2,61	2,58	0,53
1,7:1	95,372	7,96	2,49	2,56	2,40	0,51
2:1	97,549	7,18	2,25	2,38	2,09	0,46
2,2:1	98,375	6,64	2,08	2,25	1,88	0,48

Исследования влияния температуры проводились при следующих параметрах: давление 0,9 МПа, объёмная скорость сырья 150 ч$^{-1}$, соотношение H_2:CO=1,35:1 в интервале температур 513...553 K. Выходы продуктов представлены в табл. 3.

Таблица 3. *Выход продуктов синтеза Фишера-Тропша при 513 K*

Число атомов углерода	Парафины, % мол.	Олефины, % мол.
C_1	33,46	0
C_2	4,21	1,01
C_3	0,81	10,69
C_4	0,65	7,58
C_5	0,79	2,88
C_6	0,75	2,09
C_7	2,54	1,69
C_8	1,27	0,93
C_9	1,17	0,54
C_{10}	0,40	0,16
C_{11}	0,30	0,16
Фракция C_{12}	7,17	2,78
Фракция C_{13}	8,69	2,13
Фракция C_{14}	4,19	0,94
Сумма	66,41	33,59

Как показали результаты расчетов, с увеличением температуры несколько повышается выход олефинов, однако распределение углеводородов по числу атомов углерода в молекуле практически не меняется.

Процесс гидрирования оксида углерода может протекать при различных объёмных скоростях: 100...10000 ч$^{-1}$. Изменить объёмную скорость можно за счёт варьирования расхода сырья или объёма катализатора. В результате изменяется время пребывания реагентов в зоне реакции, что отражается на качестве и количестве продуктов. С увеличением объёмной скорости существенно снижается суммарный выход углеводородов, так как уменьшается время пребывания реагентов в реакторе, однако при этом увеличивается относительное содержание непредельных углеводородов в продуктах. Расчёты также показали, что увеличение объёмной скорости подачи сырья с 100 до 300 ч$^{-1}$ снижает степень превращения и уменьшает выход продуктов реакции (табл. 4), но с ростом объёмной скорости увеличивается производительность установки и повышается общий объём выпускаемой продукции.

Таблица 4. *Влияние объёмной скорости (о.с.) подачи сырья на степень превращения X продуктов синтеза и суммарный выход парафинов и олефинов*

о.с., ч$^{-1}$	X, % мол.	Сумма парафинов, % мол.	Сумма олефинов, % мол.
100	95,755	67,41	32,59
140	91,352	66,56	33,44
200	84,720	65,85	34,15
240	80,642	65,54	34,46
300	75,072	65,19	34,81

Кроме того, были проведены исследования влияния диаметра контактной трубки на выход продуктов синтеза и на изменение температуры по длине реактора. Диаметр контактной трубки варьировался с 0,015 до 0,045 м, и как показали расчёты, изменение диаметра трубки существенного влияния на степень превращения и выход продуктов не оказывает. С другой стороны, увеличение диаметра контактной трубки приводит к значительному разогреву катализатора (рисунок), что является нежелательным, так как может привести к его спеканию.

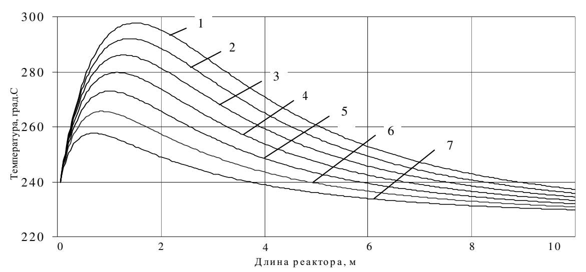


Рисунок. *Зависимость температуры по длине реактора от диаметра контактной трубки: 1) 0,045; 2) 0,04; 3) 0,035; 4) 0,03; 5) 0,025; 6) 0,02; 7) 0,015 м*

В связи с проведёнными исследованиями можно сделать следующие выводы:

– состав синтез-газа, при котором наблюдается максимальный выход углеводородов, в том числе и олефинов – H_2:CO =1,35:1;
– увеличение объёмной скорости подачи сырья является целесообразным, однако, в интервале рекомендуемой объёмной скорости – 150...250 ч$^{-1}$;

– изменение диаметра контактной трубки существенного влияния на степень превращения и выход продуктов не оказывает, но, т.к. его увеличение приводит к значительному разогреву слоя катализатора, то предлагаемые значения диаметра – 0,02...0,04 м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schubert P.F., Bayens Ch.A. Development progresses for GTL fuels, specialty products // Oil & Gas J. – 2001. – № 11. – P. 69–73.
2. Кравцов А.В., Левашова А.И., Ушева Н.В., Мойзес О.Е. Проблемы комплексного исследования синтеза Фишера-Тропша // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Матер. научно-практ. конф. – Томск, 2002. – Т. 2. – С. 65–67.
3. Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Клигер Г.А. Кинетические закономерности синтеза Фишера-Тропша на железно-цеолитном катализаторе в условиях промышленного процесса // Нефтехимия. – 2001. – Т. 41. – № 2. – С. 119–125.
4. Вытнова Л.А., Сливинский Е.В. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной суспензионной системе и проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42. – № 1. – С. 45–49.
5. Ермакова А., Аникеев В.И., Фромент Дж.Ф. Проведение процесса Фишера-Тропша в сверхкритических условиях (влияние неидеальности реакционной смеси на скорость реакции) // Теоретические основы химической технологии. – 2000. – Т. 34. – № 2. – С. 203–211.

УДК 621.316.8:691.372.001.24